

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP7165998
Publication date: 1995-06-27
Inventor(s): MOROKUMA HIROSHI
Applicant(s): NIPPON G II PLAST KK
Requested Patent: ☐ JP7165998
Application Number: JP19930341461 19931210
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L23/00; C08L53/02; C08L71/12
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To obtain a resin composition having good compatibility of a polyphenylene ether(PPE)-based resin with a polyolefin-based resin and excellent in heat resistance, impact resistance and moldability.

CONSTITUTION:This thermoplastic resin composition contains (A) 90-10 pts.wt. of a PPE-based resin (or the PPE-based resin and a styrene-based resin), (B) 10-90 pts.wt. of a polyolefin-based resin and (C) 1-120 pts.wt. of a block copolymer based on 100 pts.wt. of total amount of the components A and B. The component C is a block copolymer having (1) a block X consisting of a polystyrene having ≥ 3000 number-average molecular weight and (2) a partially halogenated block Y consisting of a conjugated diene polymer (in which contents of a 1,2-additional polymer and a 3,4-additional polymer are ≥ 40 wt.%) having ≥ 10000 number-average molecular weight, and the block X and the block Y have bonding forms of a diblock, a triblock or a radial type block.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-165998

(43)公開日 平成7年(1995)6月27日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/00	L C U			
	L C H			
	L C N			
53/02	L L Y			
	L L Z			

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-341461

(22)出願日 平成5年(1993)12月10日

(71)出願人 390000103

日本ジーイープラスチック株式会社
東京都中央区日本橋浜町2丁目35番4号

(72)発明者 諸隈 寛

栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2 日本ジーイー
プラスチック株式会社内

(74)代理人 弁理士 松井 光夫

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 ポリフェニレンエーテル (P P E) 系樹脂とポリオレフィン系樹脂との相溶性が良好で、しかも耐熱性、耐衝撃性および成形性に優れた樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) P P E系樹脂 (またはこれとスチレン系樹脂) 90~10重量部、および (B) ポリオレフィン系樹脂 10~90重量部を含み、かつ (A) および (B) の合計100重量部に対して、(C) (1) 数平均分子量3,000以上のポリスチレンから成るブロックX、および(2) 数平均分子量10,000以上の、共役ジエンの重合体 (このうち、1,2付加および3,4付加の重合体の量が40重量%以上) である、水素添加されたブロックYを有するブロック共重合体であって、該ブロックXおよびブロックYが、ジブロック、トリブロックまたはラジアル型ブロックの結合形式を有するところのブロック共重合体を1~120重量部含む熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂またはこれとスチレン系樹脂 90～10重量部、および (B) ポリオレフィン系樹脂 10～90重量部を含み、かつ (A) および (B) の合計 100重量部に対して、(C) (1) 数平均分子量3,000以上の、ビニル芳香族化合物の重合体から成るブロックXおよび(2) 数平均分子量10,000以上の、少なくとも1種の共役ジエンの重合体から成り、そのうち1,2付加および3,4付加の重合体の量が40重量%以上であり、かつ残留する不飽和結合の少なくとも一部が水素添加により飽和されているところのブロックYを有するブロック共重合体であって、該ブロックXおよびブロックYが、ジブロック、トリブロックまたはラジアル型ブロックの結合形式を有するところのブロック共重合体を1～120重量部含むことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 成分(C)のブロックXにおけるビニル芳香族化合物がスチレンである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 成分(C)のブロックYにおける共役ジエンがイソプレンおよび/またはブタジエンである請求項1または2記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリフェニレンエーテル（以下、PPEと称することがある）系樹脂およびポリオレフィン系樹脂を含む熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術およびその課題】PPE系樹脂は、優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性を示すエンジニアリングプラスチックであるが、耐溶剤性、流動性に劣るという欠点を有する。したがって、その耐溶剤性、流動性、さらに成形性を改良するために、PPE系樹脂にポリオレフィンをブレンドする試みが過去に多く行われてきた。両樹脂の相溶化を試みた特許出願は多く、その代表的なものとして、米国ゼネラルエレクトリック（GE）社より出願された特開昭54-88960号公報、欧州GE社より出願された特開昭53-71158号公報をはじめ、特開平5-179078号公報、特開平2-92957号公報等が挙げられる。上記公報に記載されているように、ポリスチレン-水素添加ポリブタジエン（またはポリイソプレン）ブロック共重合体を相溶化剤および耐衝撃性改良剤として使用する方法が最も効果的であるが、この方法には次のような欠点がある。すなわち、相溶性が向上し衝撃強度が高くなるのに相反し、剛性、熱変形温度が低くなってしまふ。さらに、相溶性は向上するものの、なお不十分であり、射出成形において大型金型を使用したり、射出速度を速くするとデラミネーション（層状剥離）現象が発生してしまひ、またそのモルホロジーも安定した球状の海島構造をとることが困難であるといった問題がある。

【0003】そこで本発明は、PPEとポリオレフィンの相溶性が良好で、しかも耐熱性、耐衝撃性および成形性に優れた樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0004】

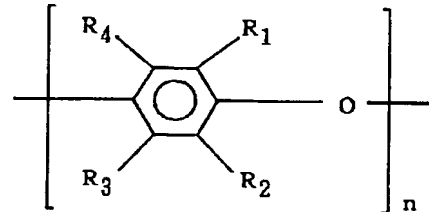
【課題を解決するための手段】本発明者は、PPEとポリオレフィンの相溶化剤について鋭意検討を重ねた結果、特定のブロックを特定の結合形式で有するビニル芳香族系のブロック共重合体を使用すると、PPEとポリオレフィンの相溶性を改善でき、モルホロジーが良好で、耐熱性、耐衝撃性、成形性等に優れた樹脂組成物を提供できることを見出し本発明に至った。

【0005】すなわち本発明は、(A) ポリフェニレンエーテル系樹脂またはこれとスチレン系樹脂 90～10重量部、および (B) ポリオレフィン系樹脂 10～90重量部を含み、かつ (A) および (B) の合計 100重量部に対して、(C) (1) 数平均分子量3,000以上の、ビニル芳香族化合物の重合体から成るブロックXおよび(2) 数平均分子量10,000以上の、少なくとも1種の共役ジエンの重合体から成り、そのうち1,2付加および3,4付加の重合体の量が40重量%以上であり、かつ残留する不飽和結合の少なくとも一部が水素添加により飽和されているところのブロックYを有するブロック共重合体であって、該ブロックXおよびブロックYが、ジブロック、トリブロックまたはラジアル型ブロックの結合形式を有するところのブロック共重合体を1～120重量部含むことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

【0006】本発明で使用するPPE系樹脂は、例えば一般式(化1)：

【0007】

【化1】



(上記式中、R₁、R₂、R₃ および R₄ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基およびハロゲン原子とフェニル環との間に少なくとも2個の炭素原子を有するハロアルキル基またはハロアルコキシ基で第3級α-炭素を含まないものから選ばれた一価置換基を表し、nは重合度を表わす整数である)で示される重合体の総称であり、上記一般式で示される重合体の1種単独であっても、また2種以上が組合された共重合体であってもよい。好ましい具体例ではR₁ および R₂ が炭素原子数1～4のアルキル基であり、R₃ および R₄ が水素原子もしくは炭素原子数1～4のアルキル基である。例えばポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェ

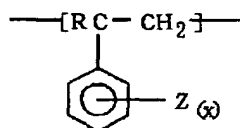
3

ニレン) エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン) エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン) エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン) エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン) エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレン) エーテル、などが挙げられる。またPPE共重合体としては上記ポリフェニレンエーテル繰返し単位中にアルキル三置換フェノール例えば2,3,6-トリメチルフェノールを一部含有する共重合体を挙げる事ができる。またこれらのPPEに、スチレン系化合物がグラフトした共重合体であってもよい。スチレン系化合物グラフト化ポリフェニレンエーテルとしては上記PPEにスチレン系化合物として、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレンなどをグラフト重合して得られる共重合体である。

【0008】成分(A)はPPE系樹脂の他に任意的にスチレン系樹脂を含むことができる。スチレン系樹脂はそれ自体公知であり、一般式(化2)：

【0009】

(化2)



(上記式中、Rは水素原子または炭素原子数1~4のアルキル基であり、Zはハロゲン原子または炭素原子数1~4のアルキル基である置換基を表し、xは0~5の整数である)で示される芳香族ビニル化合物から誘導された繰返し構造単位を、その重合体中に少なくとも25重量%以上有するものでなければならない。かかるスチレン系重合体としては、スチレンもしくはその誘導体(例えばp-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-p-メチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン等)の単独重合体および、例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、ブチルゴム、EPDM、エチレン-プロピレン共重合体、天然ゴムのようなエラストマー物質を混合あるいはこれらで変性したスチレン系共重合体、さらにはスチレン含有共重合体、例えばスチレン-アクリロニトリル共重合体(SAN)、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(ABS)を挙げる事ができる。本発明のために好ましいスチレン系樹脂としては、ホモポリスチレンおよびゴム強化ポリスチレン(HIPS)である。スチレン系樹脂は、好ましくはPPE系樹脂10~100重量部に対して90~0重量部含まれ、さらに好ましくはPPE系樹脂40~100重量部に対して60~0重量部含まれる。

【0010】成分(B)ポリオレフィン系樹脂自体は公

4

知であり、例えばオレフィン系モノマーの単独重合体、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリイソブチレン等；オレフィン系モノマーを含むコポリマーもしくはターポリマー、例えばエチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、エチレン-エチルアクリレートコポリマー等が挙げられる。本発明に用いるのに適当な他のポリオレフィンは当業者に明らかであろう。好適なポリオレフィンは、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレンコポリマー等である。

【0011】上記の成分(A)および(B)は、(A)90~10重量部に対して、(B)が10~90重量部の割合で配合される。

【0012】次に、成分(C)は、ブロックXおよびブロックYを有するブロック共重合体である。ブロックXは数平均分子量3,000以上、好ましくは4,000以上の、ビニル芳香族化合物の重合体から成る。ビニル芳香族化合物としては、スチレンもしくはその誘導体(例えばp-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-p-メチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン等)が挙げられる。ブロックXとして、これらのホモポリマーもしくはコポリマーが使用でき、好ましくはホモポリマーであり、特に好ましくはポリスチレンである。

【0013】ブロックYは数平均分子量10,000以上、好ましくは30,000以上の、少なくとも1種の共役ジエンの重合体である。共役ジエンとしては、例えばイソプレン、ブタジエン、クロロプレン、ペンタジエン、ヘキサジエン等の直鎖もしくは分岐状の炭素数4~8の共役ジエンが好ましく使用できる。特に好ましくは、イソプレンおよび/またはブタジエンである。このような共役ジエンの重合体は、ポリイソプレン、ポリブタジエンなどのホモポリマー；イソプレン-ブタジエン共重合体(ランダム、ブロック共重合体を含む)などのコポリマー；ならびに、これらのいずれか2種以上の混合物を包含する。またさらに、ブロックYには、少量であれば、共役していないジエンを含むこともできる。好ましいブロックYはポリイソプレンである。

【0014】また、本発明においては、ブロックYを構成する重合体のうち、1,2付加および3,4付加の重合体の量が40重量%以上であることが必要である。なお、本発明においては、1,2付加および3,4付加の重合体の量は、核磁気共鳴(NMR)スペクトルによって定量したものである。

【0015】また、ブロックYにおいては、水素添加によって、残留する不飽和結合の少なくとも一部が飽和されていることが必要である。水素添加率は、例えば60モル%以上、好ましくは80モル%以上である。

【0016】本発明においては、ブロックXおよびブロックYは、ジブロック、トリブロックまたはラジアル型ブロックの結合形式を有する。

【0017】また成分(C)ブロック共重合体における、上記したブロックXおよびブロックYの比率は、ブロックX1重量部に対してブロックY0.1~10重量部の割合であるのが好ましい。

【0018】成分(C)ブロック共重合体は、公知の方法にしたがって合成することができる。また、このようなブロック共重合体は市販されており、例えばクラレ(株)製のハイブラーHVS-3(ポリスチレン-水素添加ポリイソブレンブロック共重合体(1,2付加および3,4付加の重合体の量55重量%))等が知られている。

【0019】成分(C)は、成分(A)および(B)の合計100重量部に対して1~120重量部、好ましくは5~100重量部添加する。(C)の量が上記の範囲より少ないと相溶性が悪くなり、また上記の範囲を超えるとPPE系樹脂、ポリオレフィン系樹脂の特性を損なってしまう。

【0020】本発明の樹脂組成物には、上記の成分の他に、その物性を損なわない限りにおいて、その目的に応じて樹脂の混合時、成形時に、慣用の他の添加剤、例えば顔料、染料、補強用充填剤(例えばガラス繊維、ガラスフレーク、マイカ、炭素繊維、各種金属等)、難燃剤、耐熱剤、酸化劣化防止剤、耐候剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、可塑剤、流動性改良剤、帯電防止剤等を添加することができる。

【0021】本発明の樹脂組成物を製造するための方法に特に制限はなく、通常の方法が満足に使用できる。しかしながら一般に熔融混合法が望ましい。少量の溶剤の使用も可能であるが、一般に必要な。装置としては特に押出機、パンバリーミキサー、ローラー、ニーダー等を例として挙げることができ、これらを回分的または連続的に運転する。成分の混合順は特に限定されない。

【0022】

【実施例】以下の実施例により、本発明をさらに説明する。

【0023】なお、以下の実施例および比較例では、次の化合物を使用した。

(A) PPE系樹脂

固有粘度(クロロホルム中、25℃で測定)0.48dl/gのポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、日本ジーイープラスチック社製(以下、PPEと称する)

(B) ポリオレフィン系樹脂

三井石油化学工業(株)製、J300P(ポリプロピレン、メルトインデックス(MI)(ASTM D1238に従って、230℃、2.16kg荷重で測定、以下でも同様の条件で測定)1.4g/10分)(以下、PPと称する)

(C) ブロック共重合体

(1) クラレ(株)製、ハイブラーHVS-3(ポリスチ

レン-水素添加ポリイソブレンブロック共重合体、1,2付加および3,4付加の重合体の量55重量%、ポリスチレンポリマー(ブロックX)の数平均分子量が3000以上かつポリイソブレンポリマー(ブロックY)の数平均分子量が10,000以上、ブロックXの重量比が全重量に対して20重量%であり、MIが6g/10分、結合形式はトリブロック)(以下、相溶化剤1と称する)

比較例用:

(2) シェル社製、クレイトンG-1651(ポリスチレン-水素添加ポリブタジエンブロック共重合体、1,2付加および3,4付加の重合体の量約25重量%)(以下、相溶化剤2と称する)

(3) クラレ(株)製、セプトン1001(ポリスチレン-水素添加ポリイソブレンブロック共重合体、1,2付加および3,4付加の量10重量%以下)(以下、相溶化剤3と称する)

【0024】

【実施例1~2および比較例1~4】表1に示す割合(重量比)の各成分を、ヘンシェルタイプブレンダーにてブレンドし、得られたブレンドを2軸押出機(日本製鋼社製、TEX-30)を用いて、シリンダー設定温度280℃、回転数450rpmの条件で熔融押出しを行い、ペレット化した。このペレットから、ASTM規格に準じた金型を使用した射出成形により試験片を作成し、以下の各種試験に供した。なお、射出成形機は日本製鋼社製のJ40Sを使用した。結果を表1に示す。

(1) 耐熱性試験

ASTM D648に従い、荷重18.6kgにて熱変形温度(HDT)を測定した。

(2) 耐衝撃性試験

ASTM D256に従い、厚さ1/8インチの射出成形片にて、ノッチ付アイゾット衝撃強度を測定した。

(3) 流動性試験

(株)タカラ製のサーモテスターを用いて、280℃、5kg荷重にてメルトインデックス(MI)を測定した。

(4) ウェルド伸び評価試験

オリエンテック(株)製のテンシロンを用いて、ASTM1号ダンベルの中央部に射出成形時にウェルドを作り、その引張り伸びを測定した。

(5) 成形品状態評価試験

射出成形機(日本製鋼社製、J40S)を用いて、射出速度40%、シリンダー温度260℃、金型温度40℃の条件で、50mm×50mm×3mmの成形品プレートを作成し、目視にてその成形品状態を観察した。

(6) デラミネーション(層状剥離)評価試験

(5)と同じ成形機を用いて、射出圧100%とし、射出速度を40%より徐々に上げていったときの、成形品表面に層状剥離状態が観察される最低射出速度(%)を評価値とした。

【0025】

* * 【表1】

表 1

	実施例		比較例			
	1	2	1	2	3	4
成分 (重量部)						
PPE	50	70	50	70	50	70
PP	50	30	50	30	50	30
相溶化剤1	15	15	-	-	-	-
相溶化剤2	-	-	15	15	-	-
相溶化剤3	-	-	-	-	15	15
評価						
HDT (°C)	95	131	105	147	70	109
アイソット衝撃						
強度 (kg・cm/cm)	17	19	10.0	16	15	11
MI (g/10分)	25	18.3	5.7	2.0	20	10.2
ウェルド伸び (%)	18	20	8	5	10	3
成形品状態	良好	良好	やや良好 パール状	やや良好 パール状	良好	良好
デラミネー						
ション評価 (%)	100	100	50	60	90	70

【0026】比較例1と比較例3、および比較例2と比較例4をまず比べると、相溶化の指標である成形品状態、デラミネーション評価、ウェルド伸びが良好な比較例1と比較例3は、比較例2と比較例4に対し、耐熱剛性 (HDT) が明らかに低いことがわかる。それに対して実施例1および実施例2においては、成形品状態、デラミネーション評価、ウェルド伸びが非常によいにもかかわらず、HDTが、比較例3および比較例4ほどは低くないことが分かる。すなわち、相溶性の目安ともいえる成形性、デラミネーション評価、ウェルド強度と耐熱性という相反する2つの特性を本実施例は改善していることが分かる。

【0027】以上のことから、ポリスチレン-水素添加ポリイソブレンブロック共重合体における1,2付加および3,4付加の重合体の量の調整が、対立する相溶性と耐熱剛性との両方を得るために重要であることがわかった。

【0028】次に、実施例2および比較例2の成形品については、試験片 (厚さ1/8インチ) をミクロトームで薄片とし、ルテニウム染色をして、透過型電子顕微鏡にてモルホロジーを観察した。電子顕微鏡写真を図1および2 (実施例2) と図3および4 (比較例2) に示した。倍率はそれぞれ5000倍および10000倍であ

る。

【0029】図1および2をみると、実施例2の成形品のモルホロジーは、比較例1に比べて各粒子が小さく、均質化されているので、相溶性が良好であり、上記の評価試験の結果を裏付けている。

30 【0030】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、PPEとポリオレフィンとが非常に良好に相溶化されていると共に成形品の耐熱性、耐衝撃性、成形性等が優れている。よって、本発明の樹脂組成物は工業的に非常に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2で得られた成形品の断面の粒子構造を表した透過型電子顕微鏡写真の図である。倍率5000倍

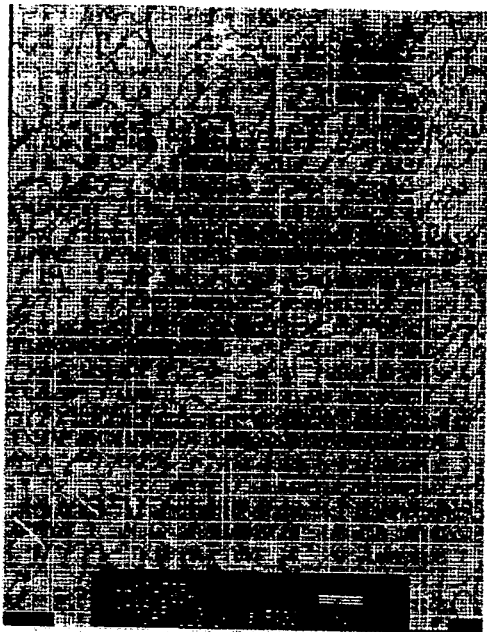
40 【図2】実施例2で得られた成形品の断面の粒子構造を表した透過型電子顕微鏡写真の図である。倍率10000倍

【図3】比較例2で得られた成形品の断面の粒子構造を表した透過型電子顕微鏡写真の図である。倍率5000倍

【図4】比較例2で得られた成形品の断面の粒子構造を表した透過型電子顕微鏡写真の図である。倍率10000倍

【図1】

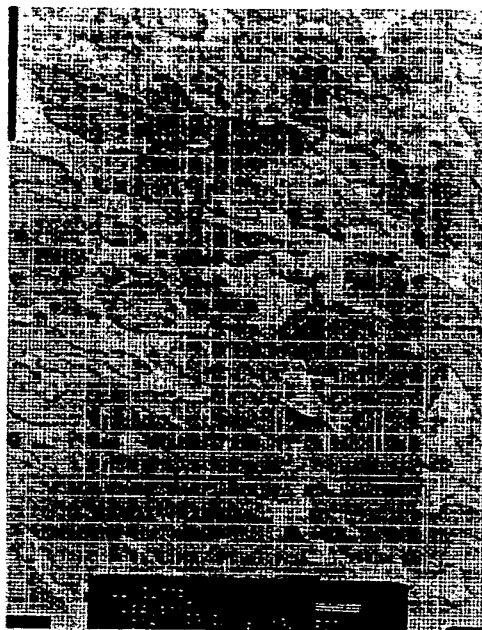
図面代用写真



写真

【図2】

図面代用写真



写真

【図3】

図面代用写真



写真

【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
 C 0 8 L 71/12
 //(C 0 8 L 23/00
 71:12
 53:02
 25:04)

識別記号
 L Q P

庁内整理番号

F I

技術表示箇所